

COATING COMPOSITION AND PAINTED ARTICLE

Patent number: JP63264675
Publication date: 1988-11-01
Inventor: TAKAYANAGI TAKASHI; others: 03
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** C09D3/49; C09D3/74; C09D3/78
- **europaen:**
Application number: JP19870312142 19871211
Priority number(s):

Abstract of JP63264675

PURPOSE: To obtain a coating composition of a one-component curing type which can give a paint film which need not be baked at high temperatures, is good in adhesion to an inorganic substrates and is excellent in weather resistance and heat resistance, by mixing a specified fluorine-containing copolymer with a specified polyfunctional organosilicon compound.

CONSTITUTION: A coating composition containing a solvent-soluble fluorine- containing copolymer having a content of fluorine originated in fluoroolefin units, $\geq 10\text{wt.}\%$ and having a curable moiety (e.g., a solvent-solution fluorine- containing copolymer containing a fluoroolefin and a vinyl ether as comonomers and having an intrinsic viscosity as measured in tetrahydrofuran at 30 deg.C, of 0.05-2dl/g and a polyfunctional organosilicon compound containing Si-bonded NCO groups (e.g., methylsilyl triisocyanate). This composition is one-component curing type, need not be baked at high temperatures, is easy in painting work and can impart excellent adhesion and excellent weathering resistance to inorganic substrates such as glass or metal without primer treatment.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-264675

⑮ Int. Cl.⁴

C 09 D 3/49

3/74

3/78

識別記号

P H R

P H V

P F P

P F H

庁内整理番号

A-7224-4J

B-7224-4J

7224-4J

7224-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月1日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 塗料用組成物および塗装物品

⑰ 特 願 昭62-312142

⑱ 出 願 昭62(1987)12月11日

優先権主張 ⑲ 昭61(1986)12月19日 ⑳ 日本(JP)㉑ 特願 昭61-301558

㉒ 発 明 者 高 柳 敬 志 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾7-21-3

㉓ 発 明 者 宗 像 誠 二 東京都世田谷区岡本2-24-19

㉔ 発 明 者 宮 崎 信 幸 神奈川県横浜市緑区荏田南1-20-5

㉕ 発 明 者 森 脇 健 神奈川県川崎市多摩区中野島1048-1-5-606

㉖ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉗ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

の範囲第1項記載の組成物。

1. 発明の名称

(4) フルオロオレフィン単位に1,1,1,1-テトラフルオロエチレン単位を含む

されている。(特開昭53-96088号など)。これらの含フッ素共重合体を使用した塗料用組成物も知られている。(特開昭55-25318号、特開昭56-21686など)。

これらの含フッ素共重合体を使用する塗料用組成物は、ポリイソシアナートまたは、メラミン系硬化剤が使用されている。

ポリイソシアナートを用いた場合には、常温硬化型塗料とすることができるが、該塗料は二液性となり、使用時に二液を混合せねばならないという不都合があった。また、メラミン系を用いた場合には、前述の不都合は解消されるが、高温の焼付け作業が必要となり、塗装現場などで塗装できないという問題があった。従来使用されていた硬化剤は、含フッ素共重合体に比較して、耐熱性が劣るため、硬化物は含フッ素共重合体の耐熱性が十分に発揮されないということがあった。

更に、従来含フッ素共重合体を主成分とする塗料用組成物は、ガラス、ステンレスなどの

を含有することを特徴とする塗料用組成物を提

無機系基材に対し、良好な密着性を得るために、あらかじめ基材表面にプライマー処理をすることを要していた。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明は、従来技術の有していた前述の欠点を解決するものである。一液、二液のいずれの型でも使用でき、一液性で使用しても焼付の必要なく硬化塗膜を得ることができ、かつ、ガラスあるいはステンレスの如き無機質基材に対し、プライマー処理を施すことなく、優れた密着性を与え、かつ、優れた耐候性を与える塗料用組成物を提供することを目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、フルオロオレフィン単位に基づくフッ素含有量10重量%以上で且つ溶剤に可溶な、硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体、およびケイ素原子に直接結合したイソシアナート基を含有する多官能性有機ケイ素化合物

とし、分子鎖の絡まり合いや、網目構造の形

フルオロエチレン-プロピレン共重合体、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、さらにはテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンあるいはヘキサフルオロプロピレンのごときフルオロオレフィンと、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル、アクリロイル化合物あるいはメタアクリロイル化合物のごときエチレン性不飽和化合物との共重合体等が挙げられるが、高フッ素含有量で溶剤可溶な付加重合体という点でフルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体、フルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体が好ましく採用可能である。

本発明において好適に使用可能なフルオロオレフィン-エチレン性不飽和化合物系共重合体としては、フルオロオレフィンおよびエチレン性不飽和化合物に基づく単位をそれぞれ30~70%および70~30モル%含有し、未硬化状態でテトラヒドロフラン中で30℃で測定される固有粘

た水素の一部又は全部がフッ素に置換されたものであってもよい。また、エチレン性不飽和単

度が0.05~2.0dl/g程度のものが例示される。好ましいフルオロオレフィン成分としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレンなどの炭素数2~4程度のフルオロオレフィンが採用され、特に、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンが好ましい。かかるフルオロオレフィンは、単独または二種以上が共重合していてもよい。また、好ましいエチレン性不飽和化合物としては、フルオロオレフィンとの共重合性が優れることから、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステルが採用される。中でも、炭素数2~15程度の直鎖状、分岐状もしくは脂環状のアルキル基を含有するアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル、アルキルアリルエーテル、アルキルアリルエステルが好ましい。これらのエチレン性不飽和化合物は、炭素に結合し

基酸無水物を反応させてカルボキシル基を形成する。ヒドロキシル基含有フッ素共重合体にイ

となるように、硬化反応性部位の含有割合を選定しても良い。

かかる含フッ素共重合体は、所定割合の単量体混合物に重合媒体の存在下または非存在下に重合開始剤あるいは電離性放射線等の重合開始源を作用せしめて共重合反応を行わしめることによって製造可能である。

本発明における多官能性有機ケイ素化合物としては、一般にシリルイソシアナートと呼ばれている化合物が採用される。かかる有機ケイ素化合物は1分子中に少なくとも1つのケイ素に直接結合したイソシアナート基を有していることが必須である。このイソシアナート基は、本発明にいう官能性基の1つである。かかる基の他に前記硬化反応性部位と反応し得る官能性基または、加水分解などにより前記硬化反応性部位と反応し得る官能性基に転換する基を有していてもよい。かかる官能性基としてはケイ素に直接結合した加水分解可能な基たとえば、アルコキシ基などが挙げられる。多官能性有機ケイ

素化合物は、上記イソシアナート基を含めて少なくとも2個の官能性基を有していることが必要である。即ち、少なくとも2個のイソシアナート基を有している場合、他の官能性基はなくてもよく、1個のイソシアナート基を有している場合、他の官能性基を少なくとも1個有する。かかる多官能性有機ケイ素化合物としては一般式 $R_p-Si(-N=C=O)_p$ で表わされる化合物が好ましく採用される。pは1~4の整数であり、Rは複数存在する場合(pが1あるいは2の場合)複数のRは異なってもよい。Rはアルコキシ基などの加水分解可能な基であるか、それ以外の有機基を表わす。pが1の場合、3個のRの内少なくとも1つは加水分解可能な基である必要がある。Rが加水分解可能な基である場合、それはアルコキシ基が好ましいが、これに限られずアシルオキシ基などの他の加水分解可能な基であってもよい。アルコキシ基としては、炭素数4以下のアルコキシ基、特にメトキシ基あるいはエトキシ基が好ましい。Rが加水

分解可能な基でない場合、それはケイ素原子に結合する炭素原子を有する有機基、例えばアル

シメチルシリルジイソシアナート： $(CH_3)_2Si(N=C=O)_2$ 、メチルフェニルシリルジイソシアナート： $(CH_3)(C_6H_5)Si(N=C=O)_2$ 、

基を2～4個有する化合物の混合物を使用することが好ましい。

また、これら多官能性有機ケイ素化合物のイソシアナート基が適当な有機基によりブロックされた化合物も、耐熱性、基材との密着性は優れるが、塗膜形成時に焼付作業を必要とするため好ましいとはいえない。即ち、上記イソシアナート基としては、ブロックされていないフリーのイソシアナート基が好ましい。

本発明において、多官能性有機ケイ素化合物は単独または二種以上の併用であってもよく、また部分縮合されたものを使用してもよい。

本発明の組成物において、前記硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体に対して多官能性有機ケイ素化合物は過剰当量配合される。すなわち、N個の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体1モルに対し、n個の官能性基を有する多官能性有機ケイ素化合物が N/n モルを超える量配合される。好ましくは n' 個のイソシアナート基を有する多官能性有機ケイ素化合物が

る。また、通常の含フッ素共重合体と多官能性有機ケイ素化合物を使用した場合、前者に対す

N/n' モルを超える量配合される。しかし、イソシアナート基は硬化反応性部位と容易に反応するので、配合量が N/n' モルに近づくほど含フッ素共重合体の架橋が進行し、高粘度の生成物が生成するとともに最終的な塗料組成物の硬化の際に必要な反応性基が少なくなる。従って、より好ましい多官能性有機ケイ素化合物の配合量の下限は $N/(n-1)$ モルであり、特に $N/(n'-1)$ モルが好ましい。多官能性有機ケイ素化合物をNモル配合した場合、含フッ素共重合体の硬化反応性部位1個当たり平均1分子の多官能性有機ケイ素化合物が反応し、その部分に $(n-1)$ 個の官能性基が残る。更に、Nモル以上の多量の多官能性有機ケイ素化合物を配合するとその過剰分は未反応として残る。この未反応分は、少ないことが好ましいが、塗料の硬化の際水分などが硬化剤と反応して硬化するので未反応分の存在は特に不都合というわけではない。好ましくは、多官能性有機ケイ素化合物の配合量は約10モル%過剰量程度以下が採用され

イソシアナート基が水と反応してウレア結合を生じる。加水分解可能な基は水と反応してシラ

ソシアナート塩を有する場合これを含フッ素共重合体にあらかじめ反応させておく必要はなく、単なる混合物であってもよい。

本発明の組成物は溶剤を含有していることが塗装作業の容易性などの理由から好ましい。かかる溶剤としては、種々の溶剤が使用可能であり、キシレン、トルエンのごとき芳香族炭化水素類、酢酸ブチルのごときエステル類、メチルイソブチルケトンのごときケトン類、ジエチルセロソルフのごときグリコールジエーテル類などに加えて、市販の各種シンナーも採用可能であり、これらを種々の割合で混合して使用することも可能である。かかる有機溶剤は被塗物の状態、蒸発速度、作業環境などを勘案して適宜選定することが望ましい。

本発明の塗料用組成物の調合に際しては、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、ジェットミツ、三本ロール、ニーダーなどの通常の塗料化に用いられる種々の機器を用いることができる。この際、顔料、分散安定剤、粘度

一液硬化性が保たれると考えられる。また本発明の組成物により得られる硬化体は、架橋構造

調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、合成樹脂またはその前駆体などを添加することもできる。また、調合に際しては、湿気など、水分の存在を極力避けるようにすることが好ましい。水分の存在下に調合するとゲル化が進行し、塗料としての使用が難しくなることがある。

本発明の塗料用組成物は、常温乾燥で用いても硬化速度が速く、短時間で塗膜となるが、さらに短時間で溶剤除去および硬化を行なわせるため、加熱乾燥を用いてもよい。

また、本発明の塗料用組成物は、ガラス、金属などの無機基材に限られず、有機基材にも適用することができ、耐候性の優れた塗装物品を提供することができる。

[作用]

本発明の組成物の硬化機構は、必ずしも明確ではないが、硬化剤が、空気中の水分の作用により、加水分解などの反応を起し、架橋が進行すると考えられる。従って、本発明の組成物は

イエローインデックスをスガ試験機社製3Mカラーコンピューターにて測定し、加熱前との差

られないときは >200 とした。

〔貯蔵安定性〕

含フッ素共重合体、硬化剤、溶剤および場合によっては硬化触媒からなる混合物を密封状態で室温で放置し、かかる混合物が硬化するまでの時間を測った。

〔耐候性試験〕

サンシャインウエザーオーメータ4000時間照射後の光沢保持率(%)を測定した。

実施例1

クロロトリフルオロエチレン/シクロヘキシルビニルエーテル/エチルビニルエーテル/ヒドロキシブチルビニルエーテルに基づく単位がそれぞれ52.5/19.5/26.3/11.7(重量%)で含有されており、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.20dl/gである含フッ素共重合体100重量部、硬化剤としてメチルシリルトリイソシアナート15重量部をトルエン250部に混合した。かかる混合物を厚さ2.5mmのガラス板上へフィルムアブリケータにより乾燥膜

エーテル(共重合体組成は、実施例1の含フッ素共重合体のモル比と同等)とした以外は実施

例25μとなるよう塗布し、室温で1日間放置し、硬化させ、試験片を得た。該試験片を用いて前述の各試験を行なった結果を表1に示した。

比較例1~2

表1に示した硬化剤、その量及び硬化条件で行なう以外は実施例1と同様にして試験片を得た。その試験片を用いた試験結果を表1に示した。

実施例2

含フッ素共重合体成分としてヒドロキシブチルビニルエーテルに代えてカルボキシエチルビニルエーテル(共重合体組成は、実施例1で用いた含フッ素共重合体における組成と、モル比が同一になるよう調整した)とした以外は実施例1と同様にして試験片を得た。その試験片を用いた試験結果を表1に示した。

実施例3

含フッ素共重合体成分として、ヒドロキシブチルビニルエーテルに代えてグリジシルビニル
チルビニルエーテルに代えてトリメトキシビニルシラン(共重合体組成は、実施例1の含フ

表 1

実施例	含フッ素共重合体の硬化反応性部位	硬化剤	硬化剤量 (重量部)	貯蔵 安定性	硬化条件	耐熱試験 (ΔY)	密着性試験 I	耐溶剤試験	耐候性 試験
実施例 1	-OH	メチルトリイソシアナート	1 5	3ヶ月	室温×1日	5	100/100	>200	98
比較例 1	-OH	コロネート EH ²⁾	2 0	8時間	室温×1日	60	0/100	2	92
比較例 2	-OH	サイメル 303 ³⁾	6	3ヶ月	140℃× 30分	40	0/100	>200	- ⁴⁾
実施例 2	-COOH	メチルトリイソシアナート	1 5	3ヶ月	室温×1日	6	100/100	>200	94
実施例 3	$\begin{array}{c} -CH-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	メチルトリイソシアナート	1 5	3ヶ月	室温×1日	7	100/100	>200	98
実施例 4	-NH ₂	メチルトリイソシアナート	1 5	3ヶ月	室温×1日	12	100/100	>200	98
実施例 5	-SiOH	メチルトリイソシアナート	1 5	3ヶ月	室温×1日	8	100/100	>200	97
実施例 6	-SiOCH ₃	メチルトリイソシアナート	1 5	6ヶ月	室温×1日	9	100/100	>200	96

- 1) イソシアナート系硬化剤（日本ポリウレタン社製）、硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート7ppmを添加した。
- 2) メラミン樹脂（三井東圧製）、触媒としてキャタリスト6000（商品名：三井東圧製）0.5 重量部を添加した。
- 3) 耐候性試験片のみ硬化条件を室温×7日とした。
- 4) 耐候性試験中に塗膜が剥離した。

実施例 7～10

エチルビニルエステルに基づく単位をそれぞれ

表 2 に示す硬化剤を用いる他は、実施例 1 と

62/12/26（重量%）で含有する含フッ素共重

表 2

実施例	含フッ素共重合体の硬化反応性部位	硬化剤	硬化剤量 (重量部)	貯蔵 安定性	硬化条件	耐熱試験 (ΔY)	密着性試験 I	耐溶剤試験	耐候性 試験
実施例7	-OH	シメチリル イソシアネート	2 3	3ヶ月 以上	室温×1日	6	-	50	-
実施例8	-OH	シリルトライ イソシアネート	1 1	10分	室温×1日	8	100/100	>200	-
実施例9	-OH	メキシリル イソシアネート	1 7	5ヶ月	室温×1日	7	100/100	>200	90
実施例10	-COOH	オクチルオキシリ イソシアネート	2 0	4ヶ月	室温×1日	5	100/100	>200	91
実施例11	-OH -COOH	メチルシリ イソシアネート	1 5	3ヶ月	室温×1日	6	100/100	>200	93
実施例12	-OH	メチルシリ イソシアネート	1 5	3ヶ月	室温×1日	5	100/100	>200	97
実施例13	$\begin{array}{c} -CH-CH_2 \\ \quad \quad \quad \backslash / \\ \quad \quad \quad O \end{array}$	メチルシリ イソシアネート	1 5	3ヶ月	室温×1日	6	100/100	>200	100

実施例 14

【発明の効果】

実施例1の含フッ素共重合体100重量部、メ

本発明の組成物は、一液で硬化し、かつ高温